

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-059051

(43)Date of publication of application : 05.04.1985

(51)Int.Cl. C22C 38/54
// C23C 10/50

(21)Application number : 58-121977

(71)Applicant : KUBOTA LTD

(22)Date of filing : 05.07.1983

(72)Inventor : SUGITANI JUNICHI
YOSHIMOTO TERUO

(54) HEAT-RESISTANT CAST STEEL MATERIAL WITH CARBURIZATION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat-resistant cast steel material with improved carburization resistance in a high temp. range by subjecting a Cr-Ni steel contg. Nb, W, Mo, Ti, Al and B to Al diffusion cementation.

CONSTITUTION: A steel consisting of, by weight, 0.3W0.6% C, $\leq 2.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, 20.0W30.0% Cr, 30.0W40.0% Ni, 0.3W1.5% Nb, 0.5W3.0% W, 0.2W0.8% Mo, 0.04W0.5% Ti, 0.02W0.5% Al, 0.0002W0.004% B, 0.04W0.15% N and the balance essentially Fe is cast. this cast steel is subjected to Al diffusion cementation to form a cementation layer of Al as a surface layer. The resulting heat resistant cast steel material has a multi-layered structure consisting of a cementation layer of Al, a layer obtd. by fusing a cementation layer of Al and an Al-rich layer into one body, and an Al-rich layer on the base. High carburization resistance is provided by the carburization preventing power of each of the layers.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-59051

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月5日

C 22 C 38/54
// C 23 C 10/50

7217-4K
8218-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 耐浸炭性耐熱鋳鋼材

⑯ 特 願 昭58-121977

⑰ 出 願 昭58(1983)7月5日

⑱ 発 明 者 杉 谷 純 一 枚方市中宮大池1丁目2番1号 久保田鉄工株式会社枚方
鋳鋼工場内

⑲ 発 明 者 葭 本 輝 夫 枚方市中宮大池1丁目2番1号 久保田鉄工株式会社枚方
鋳鋼工場内

⑳ 出 願 人 久保田鉄工株式会社 大阪市浪速区敷津東1丁目2番47号

㉑ 代 理 人 弁理士 宮崎 新八郎

明 細 書

1. 発明の名称

耐浸炭性耐熱鋳鋼材

2. 特許請求の範囲

(1) C 0.3~0.6%、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 20.0~30.0%、Ni 30.0~40.0%、Nb 0.3~1.5%、W 0.5~3.0%、Mo 0.2~0.8%、Ti 0.04~0.5%、Al 0.02~0.5%、B 0.0002~0.004%、N 0.04~0.15%、残部実質的にFeからなり、かつ表層にアルミニウム浸透層を有する耐浸炭性にすぐれた耐熱鋳鋼材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、石油化学工業用反応管などに使用される耐浸炭性にすぐれた耐熱鋳鋼材に関する。

石油化学工業におけるリフォーマチューブ、クラッキングチューブ等の炭化水素類の熱分解・改質反応管として、従来よりNiやCrを含む耐熱鋳鋼、代表的にはASTM HK40材(JIS S.CH22相当)やHP材(SCH 24相当)

などからなる鋼管が使用され、またHP材にNb、W、Moなどが添加された改良材なども実用に供されている。近時、操業条件の苛酷化に伴い、高温クリープ破断強度、耐熱衝撃性などの機械的性質と併せて耐浸炭性のすぐれた耐熱鋳鋼材の開発が要請され、これに対して本発明者等は既出願においていくつかの耐熱鋳鋼を提供した(例えば、特開昭56-3602~3605号、特願昭57-149420号等)。

本発明者等は、耐浸炭性を更に強化するために、化学成分組成と併せて、表面処理の効果に関して研究を重ねた結果、Nb、W、Mo、Ti、Al、B等を含むCr-Ni系鋼をベース材とし、これにアルミニウム拡散浸透処理を施すことにより、高温度、とくに1000℃をこえる温度域における耐浸炭性を飛躍的に高めることに成功した。

本発明の耐熱鋳鋼材は、C 0.3~0.6%、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 20.0~30.0%、Ni 30.0~40.0%、Nb 0.3~1.5%、W 0.5~3.0%、Mo 0.2~0.8%、Ti 0.04

～0.5%、Al 0.02～0.5%、B 0.0002～0.004%、N 0.04～0.15%、残部実質的にFeからなる化学成分構成を有し、かつ表層にアルミニウム拡散浸透処理により形成されるアルミニウム浸透層を有するものである。

本発明耐熱鋳鋼材は、表層にアルミ浸透層を有するとともに、高温用途での使用時に、ベース材に合金成分として含まれているAlが表面へ拡散偏析することにより形成されるAlリッチ層、およびアルミ浸透層とAlリッチ層との間の融合層とからなる積層構造を呈し、これらの各層が浸炭防止層として強力な耐浸炭性を発揮する。

本発明の成分限定理由は次のとおりである。

C : 0.3～0.6%

Cは鋳鋼の鋳造性を改善するとともに、Nb等と結合し一次炭化物を形成してクリープ破断強度を高める。このために少くとも0.3%を必要とするが、あまり多くなると、二次炭化物の過剰析出により靱性が低下し、溶接性も悪化するので、0.6%を上限とする。

要とするが、40.0%をこえると効果はほぼ飽和し、それ以上の添加は不経済であるので、40.0%を上限とする。

Nb : 0.3～1.5%

Nbはクリープ破断強度、耐浸炭性を高める。0.3%未満ではその効果が不足するが、多量の添加はクリープ破断強度の低下を招くので、1.5%を上限とする。なお、Nbは通常これと同効元素であるTaを随伴するので、その場合はTaとの合計の含有量が0.3～1.5%であればよい。

W : 0.5～3.0%

Wは前記Nbとの組合せにより高温強度を高める。0.5%に満たないと、その効果が不足する。しかし、多量に含むと耐酸化性が悪くなるので、3.0%以下とする。

Mo : 0.2～0.8%

MoはNb、Wと共存して高温強度を高める。その効果を確保するために、少くとも0.2%を要するが、あまり多いと耐酸化性が低下するので、0.8%を上限とする。

Si : 2.0%以下

Siは溶湯の脱酸、鋳造性確保に必要であり、また耐浸炭性改善効果をも有するが、多量に含有すると溶接性を損うので、2.0%以下とする。

Mn : 2.0%以下

Mnは溶湯の脱酸・脱硫作用を果す元素であるが、あまり多くなると、耐酸化性が低下するので、2.0%以下とする。

Cr : 20.0～30.0%

CrはNiと共存して鋳鋼組織をオーステナイト組織となし、高温強度、耐酸化性を高める。とくに1000℃以上の高温域での強度、耐酸化性を確保するためには少くとも20.0%を必要とするが、あまり多くなると、靱性の低下をみるので、30.0%を上限とする。

Ni : 30.0～40.0%

NiはCrとの共存下にオーステナイト組織を形成・安定化させ、高温域での強度、耐酸化性を高める。1000℃以上の温度域におけるこれらの特性を確保するために、少くとも30.0%を必

本発明におけるベース材は、上記諸元素とともに、N、Ti、AlおよびBを含有する。TiはC、Nと結合して炭化物、窒化物、炭窒化物を形成し、BおよびAlはこれらの化合物を微細に分散析出させ、結晶粒界の強化、耐粒界割れ性を高めることにより、高温クリープ破断強度、高温熱衝撃特性、長時間クリープ破断強度の顕著な向上をもたらす。また、TiはAlとの相剋効果として耐浸炭性を著しく改善する。

N : 0.04～0.15%

Nは固溶窒素の形態でオーステナイト相を安定、強化する一方、Ti等の窒化物、炭窒化物の形成に関与する。これらの化合物はAl、Bとの共存下に微細に分散析出し、結晶粒の微細化、粒成長阻止によりクリープ破断強度や耐熱衝撃性を高める。この効果を得るために少くとも0.04%を必要とする。しかし、あまり多くなると、上記化合物の過剰析出、粗大化が生じ、却つて耐熱衝撃性等が悪くなるので、0.15%を上限とする。

Ti : 0.04～0.5%

Ti は窒化物等を形成して高温強度、耐熱衝撃性等を高め、かつ Al との共存下に耐浸炭性を強化する。このために 0.04% 以上を必要とするが、多量の添加は析出物の粗大化、酸化物系介在物量の増加を伴い、かえって強度低下をみるので、0.5% を上限とし、とくに強度を重視する場合には、0.15% 以下とするのがよい。

Al : 0.02 ~ 0.5 %

Al はクリープ破断強度の改善のほか、Ti と共存して耐浸炭性の向上に著効を有する。その含有量は少くとも 0.02% を要する。含有量の増加に伴って効果も増大する。しかし、多量に含有するとかえって高温強度の低下をまねくので、強度面を重視する場合には、0.07% を上限とするのがよい。Ti との共存による耐浸炭性改善効果を十分なものとするには、0.07% 以上の含有が望ましく、含有量の増加とともに更に耐浸炭性の向上をみる。たゞし、0.5% をこえると極端な強度低下を生じるので、0.5% を上限とする。

B : 0.0002 ~ 0.004 %

B は結晶粒界を強化し、かつ Ti 化合物等の微細析出をうながすとともに、析出後の凝集粗大化遅延効果によつてクリープ破断強度を高める。この効果を得るために 0.0002% 以上を必要とするが、0.004% をこえると、強度向上が緩慢となるばかりでなく、溶接性の悪化をみるので、0.004% を上限とする。

P, S その他の不純物は通常の溶製技術上の不可避免的混入を許容する。例えば、P は 0.03% 以下、S は 0.03% 以下混在してさしつかえない。

本発明の耐熱鋳鋼材は、上記成分構成を有する鋼の鋳造材等、あるいはこれに適宜塑性加工、機械加工等が加えられた所要形状の物品、例えば管体にアルミニウム拡散浸透処理を施して所要の表面、例えば管体の場合には、内面または外面、あるいは内・外両面の表層にアルミ浸透層を形成することにより得られる。そのアルミニウム拡散浸透処理は、カロライジング法などと称せられる公知の方法により、例えばアルミニウム粉末、フェロアルミニウム粉末、Fe-Al 合金粉末などを

主成分とし、これに反応促進剤として塩化アンモニウムなどを適量添加してなる浸透剤を被処理物品とともに、密閉式あるいは中性もしくは還元性雰囲気回転ドラム内に装入し、適温（例えば、850 ~ 1000℃）に適當時間加熱保持することにより達成することができる。このアルミ浸透層（約 25 ~ 30% の Al を含む Fe-Al 系合金からなる）の層厚は例えば 0.1 ~ 0.5 mm (100 ~ 500 μ) 程度である。

本発明耐熱鋳鋼材は、実機使用時において、ベース材の含有 Al の表面への拡散浸炭化により、表面近傍に層厚数十ないし約 300 μ の Al リッチ層が形成され、かつこの Al リッチ層と前記アルミ浸透層との間に両層の融合層が形成される。これら各層はいずれも浸炭防止層として機能する。むろん、実機使用に先立つて、Al リッチ層を形成するための加熱処理（例えば、約 800 ~ 1100℃での加熱保持）を施していてもよい。これら各層間の密着性は非常に良好である。

本発明の耐熱鋳鋼材は、上記のようにアルミ浸

透層、アルミ浸透層と Al リッチ層の融合層および Al リッチ層を経てベース材基底部部分へと続く多層構造を有し、これら各層の浸炭防止能によつて強力な耐浸炭性を発揮する。このアルミ浸透層は高温酸化に対して大きな抵抗性をも示す。また、本発明耐熱鋳鋼材は前記ベース材の化学成分構成により、高温用途、とくに 1000℃ をこえる使用環境によく耐え得る機械的諸性質を具備する。

実施例

高周波溶解炉（大気中）で溶製した鋳鋼の遠心鋳造管（外径 136 mm × 肉厚 20 mm × 長さ 500 mm）から浸炭試験片（直径 12 mm × 長さ 60 mm）を調製し、これにアルミニウム拡散浸透処理を施した。これを浸炭試験に付したのち、試片表面から深さ 1 mm までの層および 1 ~ 2 mm の層の各層から切粉を採取し、C 量分析により増加 C 量を求めて耐浸炭性を評価した。また、比較のために、鋳造管から採取されたまゝの試験片につき、同じ浸炭試験を行った。第 1 表に試験片（ベース材）の化学成分組成、第 2 表に浸炭試験結果を示す。第

1表中、ベース材(a)は、Nb、W、Moを含む公知のHP改良材相当、(b)~(d)は本発明の成分構成の規定を満たすものである。アルミニウム拡散浸透処理条件、および浸炭試験条件は次のとおりである。

〔1〕 アルミニウム拡散浸透処理

Fe-Al粉末にアルミナ(Al_2O_3)粉末を加え、この混合粉末に少量(約0.5%)の NH_4Cl を添加する。この粉末と試片を容器内に入れ、Arガス送給下に約1000℃の温度で約10時間加熱する。

〔2〕 浸炭試験

試片を固体浸炭剤(デグサKG30、 $BaCO_3$ 含有)中、温度1100℃で300時間保持。

第2表に示すように、本発明材はC量増加がごくわずかであり、浸炭に対し強い抵抗性を有する。各供試材の浸炭試験後のX線マイクロアナライザによる解析により、本発明例(試番101~103)ではアルミ浸透層と、浸炭試験過程で生成したAlリッチ層および両層間の融合層からなる明瞭な多

層構造が認められる。一方、アルミ拡散浸透処理を受けていない比較例のうち、試番2~4はAlリッチ層を有する点で、試番1(公知のHP改良材相当、Alリッチ層なし)に比し、耐浸炭性の改善が認められるものの、アルミ浸透層を欠くために、本発明材の強力な耐浸炭性に及ばない。

第1表 供試ベース材の化学成分組成(wt%)

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	W	Mo	N	Ti	Al	B
a	0.42	1.20	0.71	26.12	35.37	1.29	1.10	0.42	-	-	-	-
b	0.45	1.25	0.70	25.68	35.74	1.08	1.15	0.44	0.08	0.17	0.14	0.0016
c	0.44	1.23	0.68	25.51	35.53	1.16	1.07	0.41	0.07	0.18	0.16	0.0021
d	0.45	1.21	0.73	25.83	35.15	1.07	1.13	0.46	0.08	0.15	0.18	0.0020

第2表 浸炭試験結果

試番	ベース材	アルミ浸透層の有無	浸炭試験におけるCの増量(wt%)	
			表面~1mmの層	1~2mmの層
1	a	なし	1.55	0.89
2	b	"	0.83	0.45
3	c	"	0.80	0.43
4	d	"	0.75	0.40
101	b	あり	0.36	0.18
102	c	"	0.32	0.15
103	d	"	0.29	0.12

以上のように、本発明耐熱鋼材は、HP材やその改良材、その他の従来材に比しすぐれた耐浸炭性を有するので、石油化学工業におけるエチレンクラッキングチューブなど、あるいは鉄鋼関連設備におけるハースロールやラジアンチューブ等、1000℃をこえる高温域で、かつ浸炭雰囲気で使用される各種設備部材として好適である。

代理人 弁理士 宮崎 新八郎